

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

11.08.2004

REC'D 30 SEP 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 8月26日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-300867
[ST. 10/C]: [JP2003-300867]

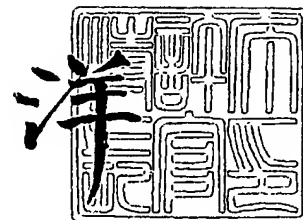
出 願 人
Applicant(s): 三洋電機株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 NPX1030022
【提出日】 平成15年 8月26日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 4/00
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内
 【氏名】 井上 尊夫
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内
 【氏名】 堂上 和範
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内
 【氏名】 金井 久美子
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内
 【氏名】 藤本 正久
【特許出願人】
 【識別番号】 000001889
 【氏名又は名称】 三洋電機株式会社
 【代表者】 桑野 幸徳
【代理人】
 【識別番号】 100104433
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 宮園 博一
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 073613
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0001887

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

正極活物質層を含む正極と、
負極活物質層を含む負極と、
非水電解質と、

前記正極活物質層に含有され、炭素以外のチッ化物、炭化物およびホウ化物からなるグループから選択される少なくとも 1 つの材料からなり、平均粒径が $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下の前記正極活物質層中に分散し易い粒子を有する導電材とを備えた、非水電解質電池。

【請求項 2】

前記正極活物質層を構成する正極活物質は、層状岩塩型構造を有する、請求項 1 に記載の非水電解質電池。

【請求項 3】

前記層状岩塩型構造を有する正極活物質は、コバルトおよびニッケルの少なくとも一方を含む材料により構成されている、請求項 2 に記載の非水電解質電池。

【請求項 4】

前記導電材は、金属チッ化物を含む、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の非水電解質電池。

【請求項 5】

前記金属チッ化物は、チッ化ジルコニウム (ZrN または Zr_3N_2) を含む、請求項 4 に記載の非水電解質電池。

【請求項 6】

前記導電材を構成する前記チッ化ジルコニウムは、1%以上 20%以下の含有率で前記正極活物質層中に含有されている、請求項 5 に記載の非水電解質電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】非水電解質電池

【技術分野】

【0001】

この発明は、非水電解質電池に関し、特に、正極活物質層に導電材が含有された非水電解質電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、高容量の非水電解質電池として、リチウム二次電池が知られている（たとえば、特許文献1参照）。この従来のリチウム二次電池では、正極活物質層の充填密度（正極活物質層の体積当りの質量（集電体の質量は除く））を高くすることによって、リチウム二次電池の高容量化を図っていた。具体的には、正極活物質層を構成する正極活物質として、真密度の高い層状岩塩型の材料を用いることによって、正極活物質層の体積当りの容量を高くしていた。また、従来では、正極活物質層に含有される導電材として、 $40 \times 10^{-6} \Omega \text{cm} \sim 70 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ の比抵抗率を有する炭素を用いていた。

【特許文献1】特開平10-83818号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、上記した従来の非水電解質電池としてのリチウム二次電池では、正極活物質層に含有される導電材としての炭素の真密度（ 2.2g/ml ）が低いので、正極活物質層の充填密度をより高くするのが困難であるという不都合があった。その結果、リチウム二次電池（非水電解質電池）の容量をより高くするのが困難であるという問題点があった。また、リチウム金属の溶解析出電位を基準電位（ 0V vs. Li/Li^+ ）とした場合、基準電位に対して4V以上になると、炭素を触媒とした非水電解質の分解や電解質のアニオン（陰イオン）が炭素にドーブされるという不都合があった。すなわち、高電圧（4V以上）下において、炭素と正極活物質および非水電解質とが化学反応することにより、リチウム二次電池（非水電解質電池）の容量が低下するという問題点があった。

【0004】

この発明は、上記のような課題を解決するためになされたものであり、この発明の1つの目的は、導電材として炭素を用いた場合よりも、正極活物質層の体積当りの容量を高くすることが可能な非水電解質電池を提供することである。

【課題を解決するための手段および発明の効果】

【0005】

上記目的を達成するために、この発明の一の局面による非水電解質電池は、正極活物質層を含む正極と、負極活物質層を含む負極と、非水電解質と、正極活物質層に含有され、炭素以外のチッ化物、炭化物およびホウ化物からなるグループから選択される少なくとも1つの材料からなり、平均粒径が $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 以下の正極活物質層中に分散し易い粒子を有する導電材とを備えている。

【0006】

この一の局面による非水電解質電池では、上記のように、正極活物質層に含有される導電材として、炭素以外のチッ化物、炭化物およびホウ化物からなるグループから選択される少なくとも1つの材料を用いることによって、導電材として炭素を用いた場合よりも、正極活物質層の充填密度（正極活物質層の体積当りの質量）を高くすることができる。この理由は、チッ化物、炭化物およびホウ化物からなるグループから選択される少なくとも1つの材料は、炭素よりも高い真密度を有するためである。これにより、正極活物質層の体積当りの容量を高くすることができる。この場合、導電材としてのチッ化物、炭化物およびホウ化物からなるグループから選択される少なくとも1つの材料の粒子の平均粒径を、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 以下にすることによって、チッ化物、炭化物およびホウ化物からなるグループから選択される少なくとも1つの材料の粒子の分散性が向上するので、正極

活物質層中に含有される導電材の分散性を向上させることができる。これにより、良好な導電性を確保することができる。また、導電材としてのチッ化物、炭化物およびホウ化物からなるグループから選択される少なくとも1つの材料は、炭素と比べて、高電圧（4 V以上）下において、非水電解質および正極活物質層を構成する正極活物質との化学反応が生じ難い材料であるので、導電材の化学反応に起因する容量の低下を抑制することができる。このように、導電材として、炭素以外のチッ化物、炭化物およびホウ化物からなるグループから選択される少なくとも1つの材料を用いるとともに、その選択された材料の粒子の平均粒径を、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下にすることによって、正極活物質層の導電性の低下および導電材の化学反応に起因する容量の低下を抑制しながら、非水電解質電池の容量を高くすることができる。なお、炭素の導電性に近い導電性を有するチッ化物、炭化物およびホウ化物からなるグループから選択される少なくとも1つの材料を導電材として用いた場合には、より良好な導電性を確保することができる。

【0007】

上記一の局面による非水電解質電池において、正極活物質層を構成する正極活物質は、層状岩塩型構造を有することが好ましい。このように構成すれば、層状岩塩型構造を有する正極活物質は、スピネル型構造を有する正極活物質よりも真密度が高いので、容易に、正極活物質層の充填密度を高くすることができる。

【0008】

この場合、層状岩塩型構造を有する正極活物質は、コバルトおよびニッケルの少なくとも一方を含む材料により構成されていることが好ましい。たとえば、層状岩塩型のコバルト酸リチウムの真密度（ 5 g/ml ）や層状岩塩型のニッケル酸リチウムの真密度（ 4.8 g/ml ）は、スピネル型のマンガン酸リチウムの真密度（ 4.3 g/ml ）よりも高いので、層状岩塩型のコバルト酸リチウムや層状岩塩型のニッケル酸リチウムを、正極活物質層を構成する正極活物質として用いれば、容易に、正極活物質層の充填密度を高くすることができる。

【0009】

上記一の局面による非水電解質電池において、導電材は、金属チッ化物を含むことが好ましい。金属チッ化物の真密度（ $3\text{ g/ml} \sim 17\text{ g/ml}$ ）は、炭素の真密度（ 2.2 g/ml ）よりも高いので、金属チッ化物を導電材として用いれば、容易に、正極活物質層の充填密度を高くすることができる。この場合、炭素の比抵抗率（ $40 \times 10^{-6}\text{ }\Omega\text{ cm} \sim 70 \times 10^{-6}\text{ }\Omega\text{ cm}$ ）に近い比抵抗率を有する金属チッ化物を導電材として用いれば、容易に、良好な導電性を確保することができる。

【0010】

この場合、金属チッ化物は、チッ化ジルコニウム（ ZrN または Zr_3N_2 ）を含むことが好ましい。チッ化ジルコニウムは、 7 g/ml の真密度と、 $13.6 \times 10^{-6}\text{ }\Omega\text{ cm}$ の比抵抗率とを有するので、チッ化ジルコニウムを導電材として用いれば、容易に、良好な導電性を確保しながら、正極活物質層の充填密度を高くすることができる。

【0011】

この場合、導電材を構成するチッ化ジルコニウムは、1%以上20%以下の含有率で正極活物質層中に含有されていることが好ましい。このように構成すれば、正極活物質層を構成する正極活物質の割合が減少することに起因する正極活物質層の体積当りの容量低下を抑制することができる。

【実施例】

【0012】

以下、本発明の実施例を具体的に説明する。

【0013】

（実施例1）

〔正極の作製〕

この実施例1では、正極活物質層を構成する正極活物質、導電材および結着材として、それぞれ、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、チッ化ジルコニウム（ ZrN または Zr_3N_2 ）を用いた。

r_3N_2) およびポリフッ化ビニリデン (PVdF) を用いた。なお、正極活物質としてのコバルト酸リチウムは、層状岩塩型構造を有するとともに、 5 g/ml の真密度を有している。また、導電材としてのチッ化ジルコニウムは、 7 g/ml の真密度と、 $13.6 \times 10^{-6} \Omega\text{ cm}$ の比抵抗率とを有している。

【0014】

ここで、実施例 1 では、平均粒径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の正極活物質層中に分散し易い粒子を有するチッ化ジルコニウムを導電材として用いた。この実施例 1 で用いた導電材としてのチッ化ジルコニウムの粒子の具体的な平均粒径を調べるために、粒度分布測定を行った。なお、粒度分布測定には、レーザ回折式粒度分布測定装置 (SALD-2000、島津製作所製) を用いた。なお、平均粒径とは、レーザ回折式粒度分布測定装置により測定したメディアン径である。

【0015】

図 1 は、実施例 1 で用いた導電材としてのチッ化ジルコニウムの粒度分布を示したグラフであり、図 2 は、実施例 1 で用いた導電材としてのチッ化ジルコニウムの SEM (Scanning Electron Microscope: 走査型電子顕微鏡) 写真である。なお、図 1 の横軸には、粒子径 (μm) がとられている。また、図 1 の左側の縦軸には、相対粒子量 (%) がとられており、曲線グラフで示されている。また、図 1 の右側の縦軸には、頻度分布 (%) がとられており、棒グラフで示されている。なお、相対粒子量とは、全体の粒子量に対して、所定の粒子径以下の粒子が占める割合である。また、頻度分布とは、粒子径の範囲を等間隔に分割し、全体の粒子量に対して、それぞれの粒子径範囲内に存在する粒子が占める割合である。また、図 2 中のモード径とは、被測定物中に最も多く存在する粒子の粒子径である。

【0016】

図 1 を参照して、実施例 1 で用いた導電材としてのチッ化ジルコニウムの粒子の平均粒径 (メディアン径) は、 $3.1\text{ }\mu\text{m}$ であり、平均粒径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが確認できた。また、モード径は、 $3.8\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子径を有する粒子が最も多く存在することが確認できた。

【0017】

また、図 2 を参照して、実施例 1 で用いた導電材としてのチッ化ジルコニウムは、粒子が全体に渡って均一に分散していることが判明した。この結果から、チッ化ジルコニウムの平均粒径が $3.1\text{ }\mu\text{m}$ であれば、粒子の分散性が向上すると考えられる。

【0018】

そして、正極活物質としてのコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、導電材としてのチッ化ジルコニウム (ZrN または Zr_3N_2) および結着材としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) を、 $\text{LiCoO}_2 : \text{ZrN}$ または $\text{Zr}_3\text{N}_2 : \text{PVdF}$ の質量比が $87 : 10 : 3$ になるように混合した。次に、その混合物に N-メチルー 2-ピロリドンを加えて調整することによって、正極活物質層としての正極合剤スラリーを形成した。最後に、集電体としてのアルミニウム箔上に、正極活物質層としての正極合剤スラリーを塗布した後、集電体および正極活物質層を 2 cm 角の正方形に切り出すことによって、実施例 1 によるリチウム二次電池 (非水電解質電池) の正極を作製した。なお、実施例 1 では、正極を構成する正極活物質層の充填密度 (正極活物質層の体積当りの質量) は、 4.49 g/ml であった。なお、本発明における正極活物質層の充填密度は、集電体としてのアルミニウム箔を除いたものである。

【0019】

(比較例 1)

[正極の作製]

この比較例 1 では、上記実施例 1 と同様、正極活物質層を構成する正極活物質、導電材および結着材として、それぞれ、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、チッ化ジルコニウム (ZrN または Zr_3N_2) およびポリフッ化ビニリデン (PVdF) を用いた。ただし、比較例 1 では、平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ よりも大きい粒子を有するチッ化ジルコニウムを

導電材として用いた。この比較例 1 で用いた導電材としてのチッ化ジルコニウムの粒子の具体的な平均粒径を調べるために、上記実施例 1 と同様の粒度分布測定を行った。

【0020】

図 3 は、比較例 1 で用いた導電材としてのチッ化ジルコニウムの粒度分布を示したグラフであり、図 4 は、比較例 1 で用いた導電材としてのチッ化ジルコニウムの SEM 写真である。

【0021】

図 3 を参照して、比較例 1 で用いた導電材としてのチッ化ジルコニウムの粒子の平均粒径は、 $7.4 \mu\text{m}$ であり、平均粒径が $5 \mu\text{m}$ よりも大きいことが確認できた。また、モード径は、 $9.5 \mu\text{m}$ であり、 $5 \mu\text{m}$ よりも大きい粒子径を有する粒子が最も多く存在することが確認できた。

【0022】

また、図 4 を参照して、比較例 1 で用いた導電材としてのチッ化ジルコニウムは、上記実施例 1 と異なり、粒子が均一には分散しておらず、粒子の分散性が低下していることが判明した。この結果から、チッ化ジルコニウムの平均粒径が $7.4 \mu\text{m}$ であれば、粒子の分散性が低下すると考えられる。具体的には、微細粒子は、 $5 \mu\text{m}$ よりも大きい粒子径を有する粒子に凝集する。このため、平均粒径が $3.1 \mu\text{m}$ である実施例 1 に比べて、平均粒径が $7.4 \mu\text{m}$ である比較例 1 の方が、微細粒子の凝集が発生し易いと考えられる。したがって、比較例 1 では、微細粒子の分散性が低下するので、上記実施例 1 よりも粒子の分散性が低下すると考えられる。

【0023】

そして、上記実施例 1 と同様、正極活物質としてのコバルト酸リチウム、導電材としてのチッ化ジルコニウムおよび結着材としてのポリフッ化ビニリデンを混合した後、N-メチル-2-ピロリドンを加えて調整することによって、正極活物質層としての正極合剤スラリーを形成した。この後、集電体としてのアルミニウム箔上に、正極活物質層としての正極合剤スラリーを塗布した後、集電体および正極活物質層を 2 cm 角の正方形に切り出すことによって、比較例 1 によるリチウム二次電池（非水電解質電池）の正極を作製した。なお、比較例 1 では、正極を構成する正極活物質層の充填密度は、 4.21 g/ml であった。

【0024】

（比較例 2）

〔正極の作製〕

この比較例 2 では、正極活物質層を構成する正極活物質、導電材および結着材として、それぞれ、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、炭素 (C) およびポリフッ化ビニリデン (PVdF) を用いた。なお、導電材としての炭素は、 2.2 g/ml の真密度と、 $40 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm} \sim 70 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ の比抵抗率とを有している。

【0025】

そして、正極活物質としてのコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、導電材としての炭素 (C) および結着材としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) を、 $\text{LiCoO}_2 : \text{C} : \text{PVdF}$ の質量比が $90 : 5 : 5$ になるように混合した。次に、その混合物に N-メチル-2-ピロリドンを加えて調整することによって、正極活物質層としての正極合剤スラリーを形成した。この後、集電体としてのアルミニウム箔上に、正極活物質層としての正極合剤スラリーを塗布した後、集電体および正極活物質層を 2 cm 角の正方形に切り出すことによって、比較例 2 によるリチウム二次電池（非水電解質電池）の正極を作製した。なお、比較例 2 では、正極を構成する正極活物質層の充填密度は、 3.70 g/ml であった。

【0026】

（実施例 1、比較例 1 および比較例 2 共通）

〔非水電解質の作製〕

エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを $50 : 50$ の体

積比で混合した混合溶媒に、電解質（溶質）としての六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を 1 モル／リットル溶解することによって、リチウム二次電池（非水電解質電池）の非水電解質を作製した。

【0027】

〔試験セルの作製〕

図 5 は、実施例 1、比較例 1 および比較例 2 によるリチウム二次電池（非水電解質電池）の正極の特性を調べるために作製した試験セルを示した斜視図である。図 5 を参照して、試験セルの作製プロセスとしては、正極 1 と負極 2 とがセパレータ 3 を挟んで対向するように、正極 1 および負極 2 を容器 10 内に配置するとともに、参照極 4 も容器 10 内に配置した。そして、容器 10 内に非水電解質 5 を注入することによって、試験セルを作製した。なお、正極 1 としては、上記のようにして作製した正極を用いるとともに、負極 2 および参照極 3 としては、リチウム（ Li ）金属を用いた。また、非水電解質 5 としては、上記のようにして作製した非水電解質を用いた。

【0028】

〔充放電試験〕

上記のようにして作製した実施例 1、比較例 1 および比較例 2 に対応するそれぞれの試験セルについて、充放電試験を行った。この充放電の条件は、1.5 mA の定電流で 4.3 V になるまで充電した後、1.5 mA の定電流で 2.75 V になるまで放電した。そして、放電後の容量を測定した。

【0029】

図 6～図 8 は、それぞれ、実施例 1、比較例 1 および比較例 2 に対応するそれぞれの試験セルについて行った充放電試験の結果を示したグラフである。なお、図 6～図 8 中に示す容量（mA h / ml）は、正極活物質層の体積当りの容量である。

【0030】

図 6 および図 7 を参照して、平均粒径が $3.1 \mu\text{m}$ の粒子を有するチッ化ジルコニウムを導電材として用いた実施例 1 の方が、平均粒径が $7.4 \mu\text{m}$ の粒子を有するチッ化ジルコニウムを導電材として用いた比較例 1 よりも、放電後の容量が高くなることが判明した。具体的には、実施例 1 では、 585 mA h / ml であったのに対し、比較例 1 では、 468 mA h / ml であった。

【0031】

この結果から、実施例 1 では、平均粒径が $3.1 \mu\text{m}$ の粒子を有するチッ化ジルコニウムを導電材として用いることによって、チッ化ジルコニウムの粒子の分散性が向上するので、正極活物質層に含有された導電材の分散性も向上すると考えられる。これにより、実施例 1 では、良好な導電性を確保することができたと考えられる。その一方、平均粒径が $7.4 \mu\text{m}$ の粒子を有するチッ化ジルコニウムを導電材として用いた比較例 1 では、チッ化ジルコニウムの粒子の分散性が低下するので、正極活物質層に含有された導電材の分散性も低下すると考えられる。これにより、正極活物質層の体積当りの導電材の粒子量が減少するので、十分な導電性を確保するのが困難になったと考えられる。

【0032】

また、図 6 および図 8 を参照して、チッ化ジルコニウムを導電材として用いた実施例 1 の方が、炭素を導電材として用いた比較例 2 よりも、放電後の容量が高くなることが判明した。具体的には、実施例 1 では 585 mA h / ml であったのに対し、比較例 2 では 513 mA h / ml であった。

【0033】

この結果から、真密度が炭素（ 2.2 g / ml ）よりも高いチッ化ジルコニウム（ 7 g / ml ）を導電材として用いることによって、正極活物質層の充填密度が高くなるので、正極活物質層の体積当りの容量が高くなったと考えられる。また、導電材としてのチッ化ジルコニウムは、炭素と比べて、高電圧（4 V 以上）下において、非水電解質（ LiPF_6 が溶解された EC と DEC との混合溶媒）および正極活物質（ LiCoO_2 ）との化学反応が生じ難い材料であるので、導電材の化学反応に起因する容量の低下が抑制されたと

考えられる。

【0034】

実施例1では、上記のように、導電材として、 7 g/ml の真密度を有するチッ化ジルコニウムを用いることによって、 2.2 g/ml の真密度を有する炭素を導電材として用いた場合よりも、正極活物質層の充填密度（正極活物質層の体積当りの質量）を高くすることができるので、正極活物質層の体積当りの容量を高くすることができる。この場合、実施例1では、導電材としてのチッ化ジルコニウムの粒子の平均粒径を、 $3.1\text{ }\mu\text{m}$ にすることによって、正極活物質層に含有される導電材の分散性を向上させることができるので、良好な導電性を確保することができる。さらに、チッ化ジルコニウムの比抵抗率（ $13.6 \times 10^{-6}\text{ }\Omega\text{ cm}$ ）は、炭素の比抵抗率（ $40 \times 10^{-6}\text{ }\Omega\text{ cm} \sim 70 \times 10^{-6}\text{ }\Omega\text{ cm}$ ）と近似しているため、チッ化ジルコニウムを導電材として用いることに起因して、導電性が低下することはない。また、導電材としてのチッ化ジルコニウムは、炭素と比べて、高電圧（ 4 V 以上）下における化学反応が生じ難い材料であるので、導電材の化学反応に起因する容量の低下を抑制することができる。このように、導電材としてチッ化ジルコニウムを用いるとともに、そのチッ化ジルコニウムの粒子の平均粒径を $3.1\text{ }\mu\text{m}$ にすることによって、正極活物質層の導電性の低下および導電材の化学反応に起因する容量の低下を抑制しながら、リチウム二次電池（非水電解質電池）の容量を高くすることができる。

【0035】

また、実施例1では、層状岩塩型のコバルト酸リチウムの真密度（ 5 g/ml ）は、たとえば、スピネル型のマンガン酸リチウムの真密度（ 4.3 g/ml ）よりも高いので、正極活物質として、層状岩塩型のコバルト酸リチウムを用いることによって、正極活物質層の充填密度を容易に高くすることができる。

【0036】

次に、チッ化ジルコニウムを導電材として用いた場合において、チッ化ジルコニウムの平均粒径（ $7.4\text{ }\mu\text{m}$ 、 $6.6\text{ }\mu\text{m}$ 、 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 、 $3.1\text{ }\mu\text{m}$ および $2.3\text{ }\mu\text{m}$ ）の違いによる容量の変化について調べた。

【0037】

図9は、チッ化ジルコニウムの平均粒径と容量との関係を示したグラフである。なお、図9中に示す容量は、正極活物質の質量（導電材および結着材を含まない正極活物質のみの質量）当りの容量である。図9を参照して、平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ よりも大きくなると、容量が急激に低下することが判明した。その一方、平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、高い容量（ 145 mAh/g 以上）を得ることができることが判明した。

【0038】

この結果から、導電材としてのチッ化ジルコニウムの平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、正極活物質層に含有された導電材が均一に分散されて分散性が向上するので、良好な導電性を確保することができたと考えられる。その一方、導電材としてのチッ化ジルコニウムの平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、導電材の分散が不均一になり、分散性が低下すると考えられるので、良好な導電性を確保するのが困難になったと考えられる。また、図示しないが、導電材としてのチッ化ジルコニウムの平均粒径が小さすぎると、正極活物質層に含有された導電材同士の接触面積が減少するので、十分な導電性を確保するのが困難になると考えられる。これにより、導電材としてのチッ化ジルコニウムの平均粒径は、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましいと考えられる。

【0039】

次に、正極活物質層に含有された導電材（チッ化ジルコニウム、炭素）の含有率の違いによる容量の変化について調べた。

【0040】

図10は、導電材の含有率と容量との関係を示したグラフである。なお、図10に示す容量とは、正極活物質層の体積（正極活物質層のみの体積）当りの容量である。図10を参照して、導電材としてチッ化ジルコニウムを用いた場合、導電材の含有率が20%より

も大きくなると、容量が小さくなることが判明した。その一方、導電材の含有率が20%以下になると、容量が500mAh/ml以上になることが判明した。特に、導電材の含有率が1%以上7%以下であれば、非常に高い容量(700mAh/ml以上)を得ることができることが判明した。また、導電材の含有率が1%以上10%以下の場合には、650mAh/ml以上の容量を得ることができるとともに、導電材の含有率が1%以上15%以下の場合には、600mAh/ml以上の容量を得ることができると判明した。

【0041】

この結果から、導電材としてのチッ化ジルコニウムの含有率が20%よりも大きくなると、正極活物質層に対する正極活物質の割合が減少するので、容量が低下すると考えられる。このため、導電材としてのチッ化ジルコニウムの含有率は、1%以上20%以下が好ましいと考えられる。なお、導電材としてのチッ化ジルコニウムの含有率が、1%以上10%以下、および、1%以上15%以下のいずれか一方であれば、比較的高い容量を得ることができるのでより好ましいと考えられる。さらに、導電材としてのチッ化ジルコニウムの含有率が1%以上7%以下であれば、非常に高い容量を得ることができるので最も好ましいと考えられる。

【0042】

また、チッ化ジルコニウムと炭素とを比較して、含有率が同じであれば、真密度が炭素(2.2g/ml)よりも高いチッ化ジルコニウム(7g/ml)を導電材として用いた方が、高い容量を得ることができると確認できた。

【0043】

なお、今回開示された実施例は、すべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した実施例の説明ではなく特許請求の範囲によって示され、さらに特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれる。

【0044】

たとえば、上記実施例1では、本発明をリチウム二次電池に適用する例を説明したが、本発明はこれに限らず、リチウム二次電池以外の非水電解質電池にも適用可能である。

【0045】

また、上記実施例1では、導電材として、チッ化ジルコニウムを用いたが、本発明はこれに限らず、炭素以外のチッ化物、炭化物およびホウ化物からなるグループから選択される少なくとも1つの材料を導電材として用いたとしても、同様の効果を得ることができる。なお、チッ化ジルコニウム以外の金属チッ化物としては、たとえば、NbN、TiN、Ti₃N₄、VN、Cr₂N、Fe₂N、Cu₃N、GaN、Mo₂N、Ru₂N、Ta₂N、Ta₂N、HfN、ThN₂、Mo₂N、Mn₃N₂、Co₃N₂、Ni₃N₂、W₂NおよびOs₂Nからなるグループから選択される少なくとも1つの材料が挙げられる。上記した金属チッ化物のうち、TiN、Ti₃N₄、Ta₂NおよびTa₂Nは、炭素の非抵抗率(40×10⁻⁶Ωcm~70×10⁻⁶Ωcm)に近い比抵抗率を有するので、TiN、Ti₃N₄、Ta₂NおよびTa₂Nを導電材として用いれば、より良好な導電性を確保することができる。なお、TiN、Ti₃N₄の比抵抗率は、21.7×10⁻⁶Ωcmであり、Ta₂NおよびTa₂Nの比抵抗率は、200×10⁻⁶Ωcmである。

【0046】

また、上記実施例1では、炭素の比抵抗率(40×10⁻⁶Ωcm~70×10⁻⁶Ωcm)に近い比抵抗率(13.6×10⁻⁶Ωcm)を有するチッ化ジルコニウムを導電材として用いたが、本発明はこれに限らず、正極活物質層の充填密度を高くすることが可能であれば、炭素に比べて導電性が劣る材料を導電材として用いてもよい。

【0047】

また、上記実施例1では、正極活物質として、層状岩塩型のコバルト酸リチウムを用いたが、本発明はこれに限らず、コバルトおよびニッケルの少なくとも一方を含む層状岩塩型の材料であれば、層状岩塩型のコバルト酸リチウム以外の材料を正極活物質として用い

てもよい。なお、コバルトおよびニッケルの少なくとも一方を含む層状岩塩型の材料としては、たとえば、 $LiCo_aM_{1-a}O_2$ ($0 < a \leq 1$) で示される組成式を有するリチウムコバルト複合酸化物が挙げられる。なお、 $LiCo_aM_{1-a}O_2$ の組成式中のMは、B、Mg、Al、Ti、Mn、V、Fe、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Inからなるグループから選択される少なくとも1つである。また、 $LiNi_bM_{1-b}O_2$ ($0 < b \leq 1$) で示される組成式を有するリチウムニッケル複合酸化物も挙げられる。なお、 $LiNi_bM_{1-b}O_2$ の組成式中のMは、B、Mg、Al、Ti、Mn、V、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Inからなるグループから選択される少なくとも1つである。

【0048】

また、上記実施例1では、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒を含む非水電解質を用いたが、本発明はこれに限らず、非水電解質電池の溶媒として使用可能であれば、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒以外の溶媒を用いてもよい。なお、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒以外の溶媒としては、たとえば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、ニトリル類およびアミド類などが挙げられる。環状炭酸エステルとしては、たとえば、プロピレンカーボネートおよびブチレンカーボネートなどが挙げられる。また、環状炭酸エステルの水素基の一部または全部がフッ素化されているものも使用可能であり、たとえば、トリフルオロプロピレンカーボネートおよびフルオロエチルカーボネートなどが挙げられる。また、鎖状炭酸エステルとしては、たとえば、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネートおよびメチルイソプロピルカーボネートなどが挙げられる。また、鎖状炭酸エステルの水素基の一部または全部がフッ素化されているものも使用可能である。

【0049】

また、エステル類としては、たとえば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルおよびγ-ブチロラクトンなどが挙げられる。また、環状エーテル類としては、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 4-ジオキサン、1, 3, 5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1, 8-シネオールおよびクラウンエーテルなどが挙げられる。鎖状エーテル類としては、たとえば、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、0-ジメトキシベンゼン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテルおよびテトラエチレングリコールジメチルなどが挙げられる。また、ニトリル類としては、たとえば、アセトニトリルなどが挙げられる。また、アミド類としては、たとえば、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

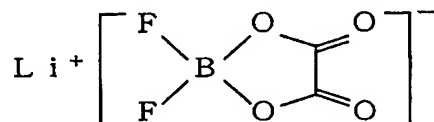
【0050】

また、上記実施例1では、溶質としての六フッ化リン酸リチウムが溶解された非水電解質を用いたが、本発明はこれに限らず、六フッ化リン酸リチウム以外の溶質が溶解された非水電解質を用いてもよい。なお、六フッ化リン酸リチウム以外の溶質としては、たとえば、ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム(以下の化1の化学式によって表わされる物質)、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(C_1F_{2l+1}SO_2)$ ($C_mF_{2m+1}SO_2$) および $LiC(C_pF_{2p+1}SO_2)(C_qF_{2q+1}SO_2)(C_rF_{2r+1}SO_2)$ などが挙げられる。なお、上記した組成式のl、m、p、qおよびrは、1以上の整数である。また、上記した溶質からなるグループから選択さ

れる 2 つ以上を組み合わせた混合物を溶質として用いてもよい。また、上記した溶媒は、0.1 M ~ 1.5 M の濃度で溶媒に溶解するのが好ましい。また、上記した溶媒は、0.5 M ~ 1.5 M の濃度で溶媒に溶解するのがより好ましい。

【0051】

【化1】



【図面の簡単な説明】

【0052】

【図1】実施例1で用いた導電材としてのチッ化ジルコニウムの粒度分布を示したグラフである。

【図2】実施例1で用いた導電材としてのチッ化ジルコニウムのSEM写真である。

【図3】比較例1で用いた導電材としてのチッ化ジルコニウムの粒度分布を示したグラフである。

【図4】比較例1で用いた導電材としてのチッ化ジルコニウムのSEM写真である。

【図5】実施例1、比較例1および比較例2によるリチウム二次電池（非水電解質電池）の正極の特性を調べるために作製した試験セルを示した斜視図である。

【図6】実施例1に対応する試験セルについて行った充放電試験の結果を示したグラフである。

【図7】比較例1に対応する試験セルについて行った充放電試験の結果を示したグラフである。

【図8】比較例2に対応する試験セルについて行った充放電試験の結果を示したグラフである。

【図9】チッ化ジルコニウムの平均粒径と容量との関係を示したグラフである。

【図10】導電材の含有量と容量との関係を示したグラフである。

【符号の説明】

【0053】

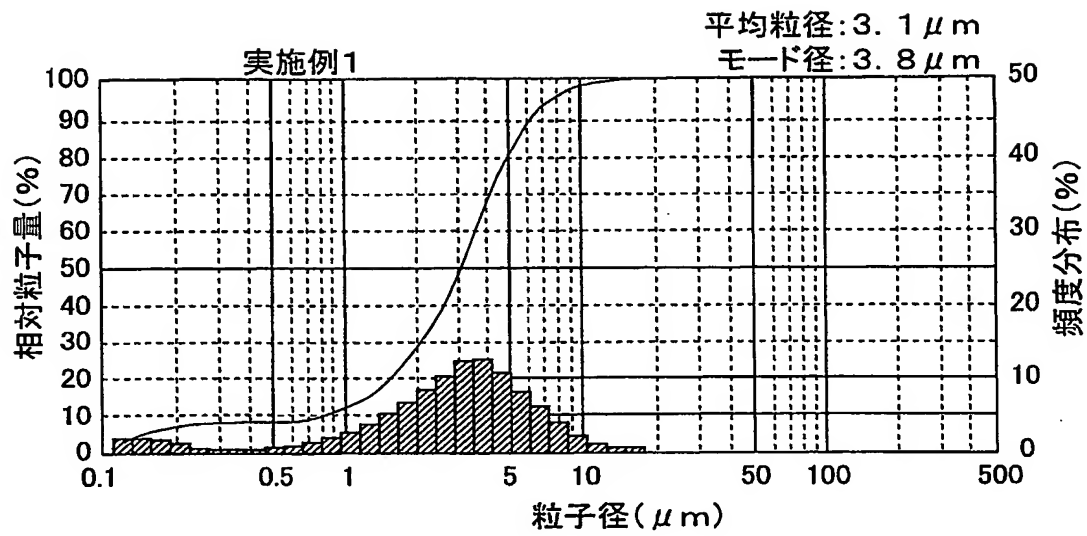
1 正極

2 負極

5 非水電解質

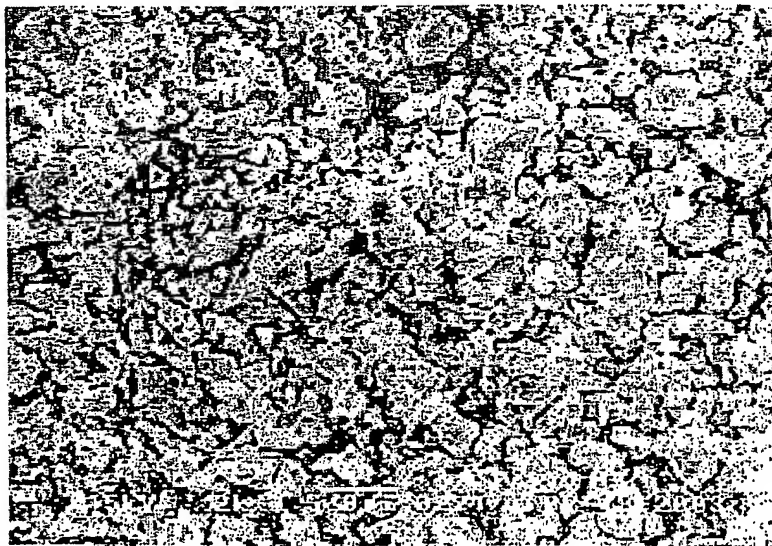
【書類名】 図面

【図 1】

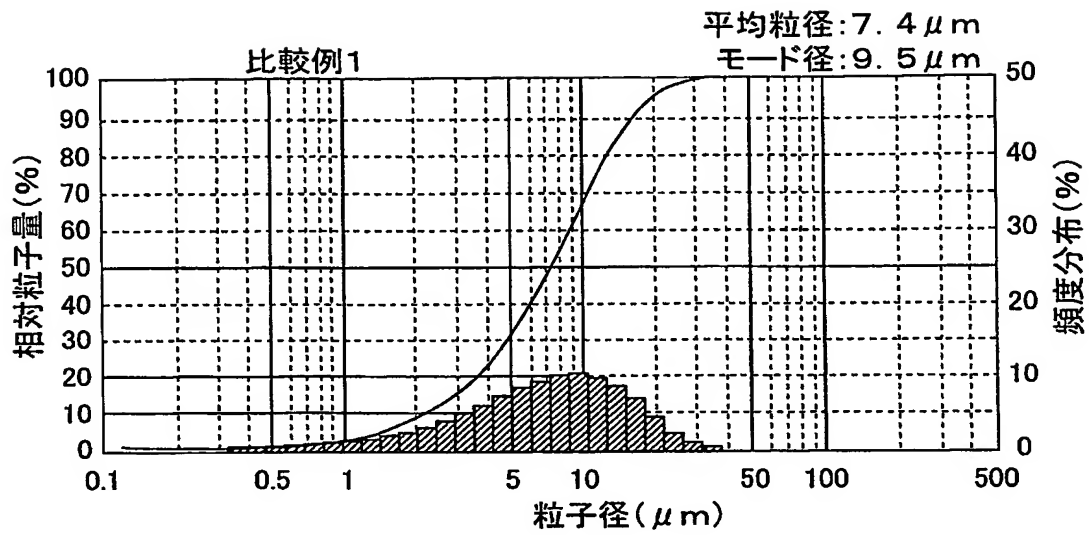


【図 2】

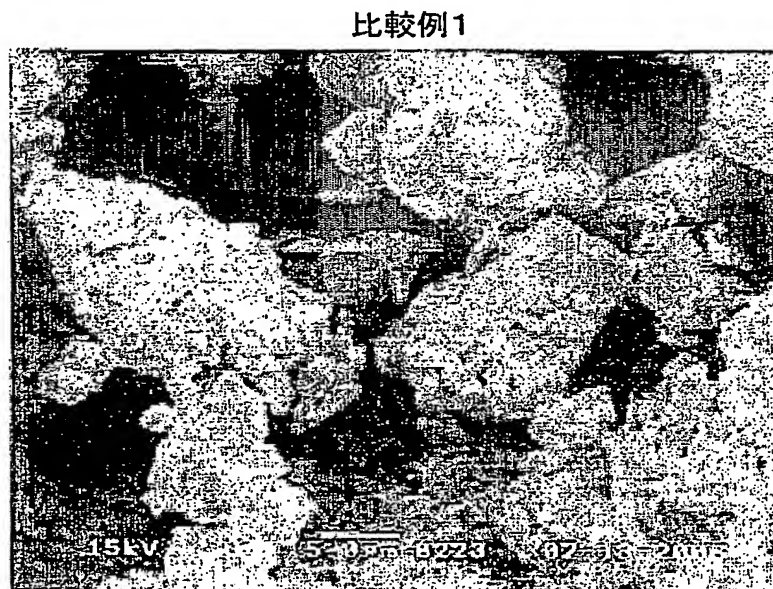
実施例 1



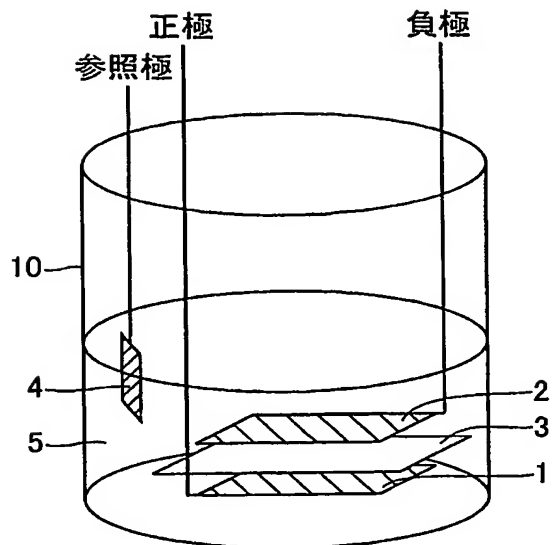
【図 3】



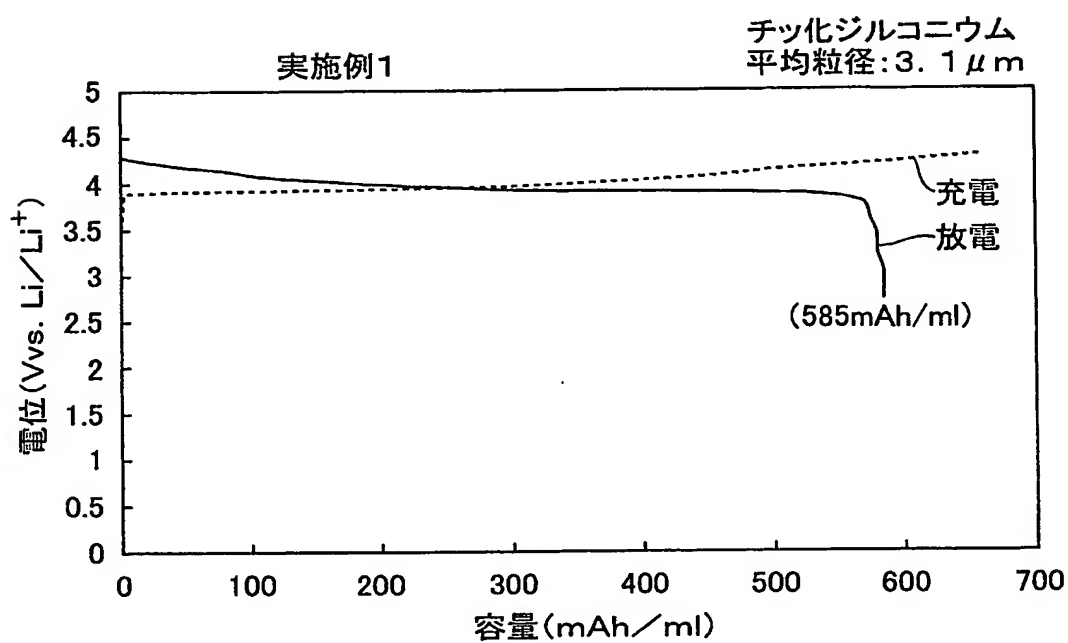
【図 4】



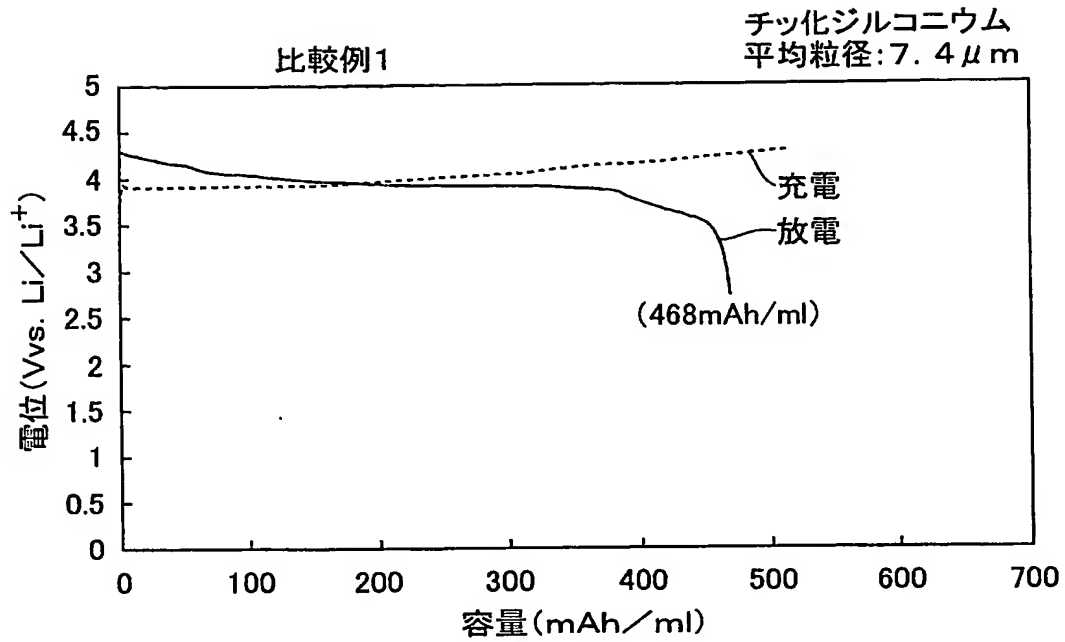
【図 5】



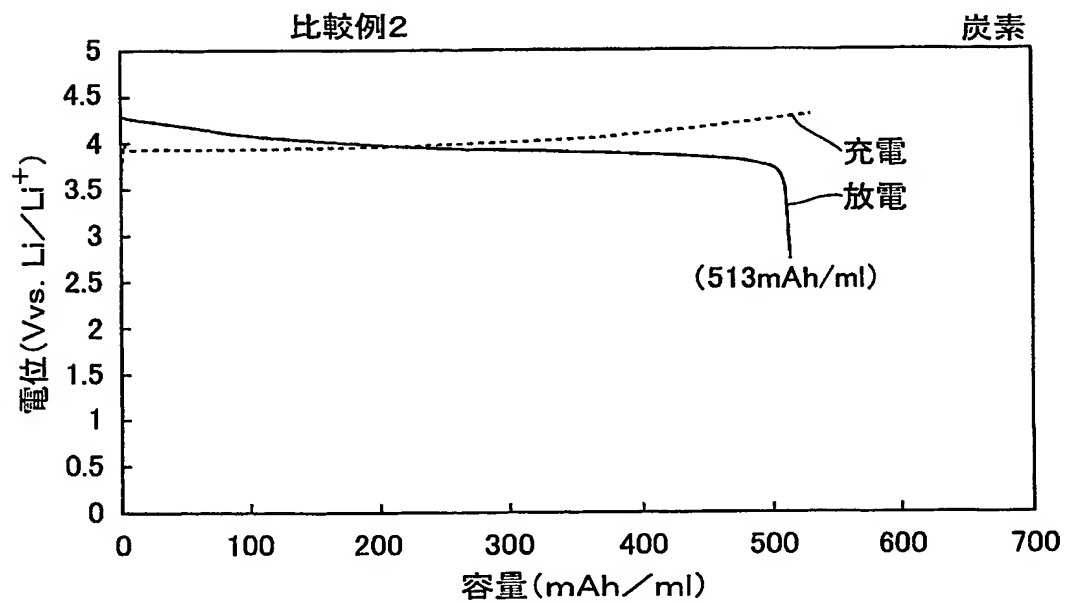
【図 6】



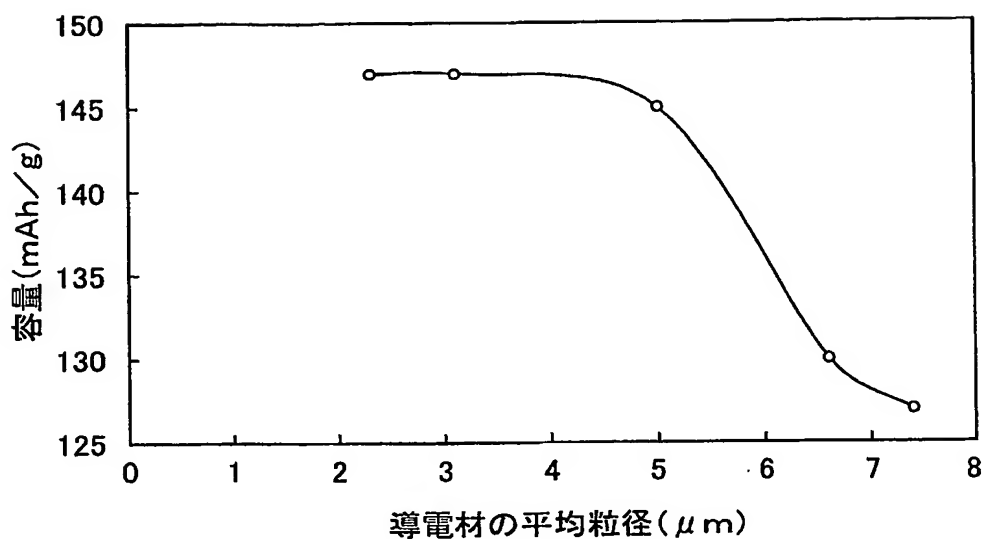
【図 7】



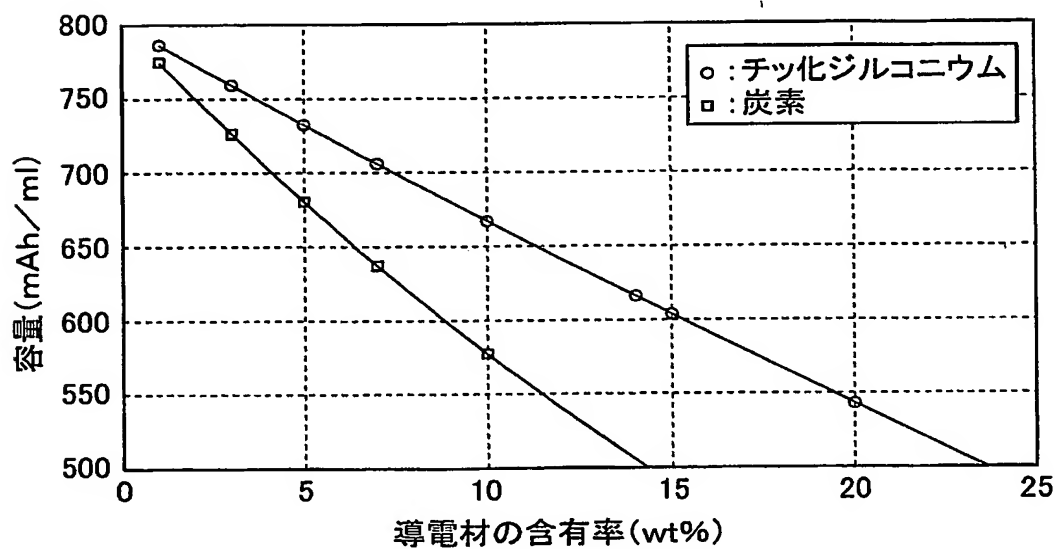
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】導電材として炭素を用いた場合よりも、容量を高くすることが可能な非水電解質電池を提供する。

【解決手段】この非水電解質電池は、正極活物質層を含む正極1と、負極活物質層を含む負極2と、非水電解質5と、正極活物質層に含有され、チッ化ジルコニウムからなり、平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下の正極活物質層中に分散し易い粒子を有する導電材とを備えている。

【選択図】図1

特願 2003-300867

出願人履歴情報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

氏 名 三洋電機株式会社